

Zum Wesen des Thermodiffusionseffektes in Gasen

Von Prof. Dr. K. SCHÄFER

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg

Einleitung

Die Thermodiffusion in Gasen hat durch das Isotopenrennsverfahren von *Clusius u. Dicke¹⁾* mit Hilfe des sogenannten „Trennrohres“ in den letzten Jahren stark an Beachtung gewonnen, weil der dem Trennrohr primär zu Grunde liegende physikalische Effekt die Thermodiffusion ist. Der Thermodiffusionseffekt selbst war zwar schon über 20 Jahre vor der Erfindung des Trennrohres bekannt, aber er hat infolge seiner Kleinheit keine besondere Aufmerksamkeit für sich beanspruchen können, und es ist wohl kaum daran gedacht worden, daß dieser Effekt für die Praxis einmal eine Rolle spielen könnte. Eine plausible, einfache Erklärung für die bei der Thermodiffusion auftauchenden Erscheinungen fehlt zur Zeit noch, es ist zu deren eingehendem Studium erforderlich, sich mit den theoretischen Arbeiten von *S. Chapman²⁾* oder *D. Enskog³⁾* zu befassen, in denen der Effekt schließlich gaskinetisch berechnet wird, aus denen man jedoch keine einfache qualitative Erklärung entnehmen kann. So mag es gerechtfertigt sein, hier von einer völlig anderen Seite aus, als dies bei *Chapman u. Enskog* geschehen ist, den Effekt zu betrachten und die Resultate einiger neuer Versuche zu beschreiben, die sich aus dieser Betrachtungsweise ergaben.

Historische Bemerkungen

Der Thermodiffusionseffekt besagt, daß sich in einer Gasmischung, in der künstlich ein Temperaturgefälle aufrecht erhalten wird, im Laufe der Zeit ein stationäres Konzentrationsgefälle derart ausbildet, daß sich die Gase partiell entmischen. Der Effekt ist dem Betrage nach recht klein, so erhält man z. B. in einem Rohr mit einem 50%igen (H_2-N_2)-Gemisch eine Entmischung an den Rohrenden um insgesamt 2%, wenn die Rohrenden auf 100° C bzw. 25° C gebracht werden, d. h. am kalten Ende findet man 51% N_2 und 49% H_2 , dagegen am warmen Ende 49% N_2 und 51% H_2 . Dabei ist immer noch zu beachten, daß in diesem Beispiel der Effekt relativ groß ist im Verhältnis zu dem bei andern Gaskomponenten und dem gleichen Temperaturgefalle beobachteten. Der Effekt hat hier das normale Vorzeichen, insofern die schwere Komponente bevorzugt ans kalte Ende und die leichte ans warme wandert. Jedoch muß prinzipiell auch mit dem umgekehrten Effekt gerechnet werden, daß die schwere Komponente sich am warmen Ende anreichert und umgekehrt.

Der Effekt wurde zum ersten Mal am Beispiel eines H_2-CO_2 -Gemisches von *Doolson⁴⁾* experimentell demonstriert. Es geschah dies auf Veranlassung von *Chapman*, der die Existenz des Effektes — wie auch unabhängig von ihm *Enskog* — theoretisch vorhergesagt hatte. Es ist merkwürdig, daß er so spät entdeckt wurde, daß er insbesondere *Maxwell* und *Boltzmann* bei ihren eingehenden gaskinetischen Untersuchungen entgangen ist. Jedoch liegt das an einer Besonderheit des Thermodiffusionseffektes, die man eben nicht erwartet, selbst wenn man die Erscheinung der Thermodiffusion prinzipiell kennt.

In den klassischen Untersuchungen von *Maxwell* und *Boltzmann* wird ebenso wie bei *Chapman* und *Enskog* zur Erfassung der einzelnen gaskinetischen Effekte mit einem bestimmten Molekellmodell gerechnet, nämlich mit einatomigen Molekülen, die aufeinander beim Stoß so wirken sollen, wie punktförmige Kraftzentren, die einander abstoßen mit einer zur n ten Potenz ihres gegenseitigen Abstandes umgekehrt proportionalen Kraft (sogenannte $1-n$ -Kräfte). *Maxwell* und *Boltzmann* beschränkten sich letzten Endes auf den Fall $n=5$, der erhebliche rechnerische Vorteile bot, aber offensichtlich im wesentlichen zutreffende Resultate lieferte. Um ein Beispiel zu nennen, fanden sie für das Verhältnis $\lambda/\eta \cdot C_V$ den Wert 2,5 (λ ist die Wärmeleitfähigkeit, η = Zähigkeit, C_V = spez. Wärme), während die elementare Gas-

theorie den Wert 1 für dieses Verhältnis lieferte. Experimentell waren bei einatomigen Gasen Werte gefunden worden, die nur unwesentlich von dem berechneten Wert 2,5 abwichen, so daß es schien, als ob eine Durchführung der Betrachtungen für die Fälle $n \neq 5$ keine nennenswerte neue Resultate liefern würde, also die damit verbundene Komplikation in der Berechnung nicht lohne.

Erst später verallgemeinerten *Chapman* und *Enskog* diese Untersuchungen auf die Fälle $n \neq 5$, wobei sich überraschenderweise ein Entmischungseffekt — nämlich die Thermodiffusion — ergab. Das Unerwartete ist nun, daß gerade im Fall $n \neq 5$ der Effekt verschwindet, während er bei $n > 5$ das oben erwähnte normale Vorzeichen (schweres Gas am kalten Ende) und bei $n < 5$ das entgegengesetzte Vorzeichen besitzt; so war also *Maxwell* und *Boltzmann* der Thermodiffusionseffekt entgangen wegen ihrer — wie sie dachten prinzipiell unwesentlichen — Beschränkung auf den Fall $n=5$.

Wie erwähnt fand die ganze Erscheinung wegen ihrer offensichtlich wenig praktischen Bedeutung nur geringe Beachtung; erst nach der Ausnutzung zur praktischen Trennung von Isotopen, wandte sich ein größeres Interesse dem Thermodiffusionseffekt zu. Vornehmlich von der *Chapmanschen* Schule wurden weitere theoretische Studien gemacht⁵⁾, ebenso auch in Amerika⁶⁾; auf der anderen Seite versuchte man auch weiter experimentelles Zahlenmaterial über die Größe des Effektes zu sammeln⁷⁾. Von Interesse war ferner eine genaue Erfassung der Verhältnisse im Trennrohr, in dem der primäre Trenneffekt ähnlich dem Prinzip einer Rektifiziersäule durch Hintereinanderschalten vieler Trennstufen derart ausgenutzt wird, daß insgesamt zwischen den oberen und unteren Rohrteilen eine erhebliche Trennwirkung erzielt wird. Besonders wichtig war die quantitative Kenntnis der Trennrohrverhältnisse, um auch aus der Gesamtwirkung eines Trennrohres bekannter Dimensionen die Trennwirkung einer einzelnen Stufe, d. h. des primären Thermodiffusionseffektes, zu ermitteln. Wenn also der einfache Effekt zu klein war um direkt gemessen werden zu können, so bot sich nunmehr die Möglichkeit, mit Hilfe einer Trennrohranordnung stärkere Entmischungen bequem zu messen, um von dort auf die Größe des einfachen Effektes zu schließen. Diese Bestimmung der Verhältnisse im Trennrohr, die im wesentlichen auf eine Ermittlung der Konvektionsströmungsverhältnisse hinauslief, geschah durch Arbeiten von *L. Waldmann* einerseits und von *Furry, Jones* und *Onsager* andererseits⁸⁾. Über die Kinetik des Effektes selbst wurde in Deutschland praktisch garnicht gearbeitet, lediglich eine thermodynamische Behandlung der Erscheinung, welche die richtigen phänomenologischen Gesetze, jedoch nicht die Größe und das Vorzeichen liefert, geschah durch *J. Meixner*⁹⁾.

Die kinetische Vorausbestimmung des Thermodiffusionseffektes erfolgte auch in neuer Zeit in enger Anlehnung an das *Chapmansche* Verfahren unter Verallgemeinerung des Modells, d. h. man verwandte anstelle der r^n Kräfte sowohl an- wie abstoßende Kräfte usw., jedoch blieb man prinzipiell beim Modell der punktförmigen Kraftzentren, also bei einatomigen Gasen, da eine genauere Verfolgung der Verhältnisse beim Stoß, wenn sich außer den Impulsen noch die Drehimpulse der Teilchen durch diesen Prozeß irgendwie austauschen, offensichtlich eine zu starke Komplizierung der ohnehin schon recht verwickelten Berechnungen mit sich bringen mußte. Da die Trennrohrexperimente oft jedoch mit mehratomigen Molekülen durchgeführt wurden, so bedeutet diese Bescheidung auf einatomige Gase eine starke Einschränkung der Ergebnisse bei ihrer versuchsweisen Anwendung auf die tatsächlichen Experimente.

¹⁾ *K. Clusius u. G. Dicke*, Z. physikal. Chem. Abt. B 44, 397 [1939].

²⁾ *S. Chapman*, Philos. Mag. J. Sci. 34, 146 [1917] u. Philos. Trans. Roy. Soc. London Ser. A 217, 124 [1917].

³⁾ *D. Enskog*, Diss. Upsala 1917.

⁴⁾ *F. W. Doolson*, Philos. Mag. J. Sci. 33, 248 [1917].

⁵⁾ Vgl. *S. Chapman*: Gas-Theorie, London 1940.

⁶⁾ *Z. B. R. Clark, R. C. Jones u. W. H. Furry*, Physic. Rev. 57, 547 [1940].

⁷⁾ *Z. B. B. E. Atkins, R. E. Bastlik u. T. K. Ibbs*, Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A 179, 142 [1939].

⁸⁾ *L. Waldmann*, Z. Physik 114, 53 [1939]. *W. H. Furry, R. C. Jones u. L. Onsager*, Physic. Rev. 66, 1083 [1939].

⁹⁾ *J. Meixner*, Ann. Physik 39, 333 [1941].

Man wird darum versuchen, einmal einen wesentlich anderen Weg zu gehen, um diese komplizierteren Probleme zu behandeln. Es liegt nahe, ähnlich vorzugehen wie in der Gasttheorie der isothermen Systeme, wo man den Fall der einatomigen Moleküle mit der Methode der Zusammenstöße noch behandeln kann, bei mehratomigen Molekülen aber nur mit der statistischen Methode praktisch durchkommt. Man wird in zweifacher Weise darin bestärkt, diesen Weg zu gehen. Einmal hat die thermodynamische Behandlung durch Meixner (l. c.) gezeigt, daß man zumindest die phänomenologische Seite des Problems mit einer Methode behandeln kann, die sonst nur für Gleichgewichtszustände quantitative Ergebnisse liefert. Zum andern hat der stationäre Endzustand, der sich in einem Thermodiffusionsrohr einstellt etwas von einem Gleichgewicht an sich. Die Größe der Entmischung für einen Grad der Temperaturdifferenz im Rohr kann nämlich im wesentlichen als der Quotient der entsprechenden Entmischungsgeschwindigkeit dividiert durch die gewöhnlichen Diffusionskonstante — die ja die Geschwindigkeit der Einstellung des Zustandes ohne Entmischungerscheinung angibt — dargestellt werden. Dies erinnert an die geläufige Tatsache, daß die Gleichgewichtskonstante einer chemischen Reaktion dargestellt wird durch das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten für die Rückreaktion und die Bildungsreaktion der gewünschten Verbindung.

Jedoch wird man nicht über die von Meixner erhaltenen phänomenologischen Resultate hinauskommen, wenn man nicht irgendwelche Ergebnisse der Kinetik mit heranzieht. Das soll auch weiter unten geschehen, indem wir das, was über die gewöhnliche Diffusion und die Wärmeleitung bekannt ist, benutzen, um spezielle Aussagen über die Thermodiffusion zu machen, die sogar über die bisherigen theoretischen Resultate hinausgehen und Anlaß zu neuen Versuchen geben.

Neue Deutung des Thermodiffusionseffektes

Wir versuchen den stationär sich einstellenden Entmischungseffekt auf Grund folgendes Prinzips zu verstehen: „Beim Vorhandensein eines stationären Temperaturgefäßes in einem Diffusionsrohr sucht sich jede Stelle bezüglich ihrer Zusammensetzung (Mischungsverhältnis) derart mit ihrer unmittelbaren Nachbarschaft ins „Gleichgewicht“ zu setzen, daß die sich herstellende Verteilung in der Umgebung der Stelle inklusive der Stelle selbst möglichst wahrscheinlich wird oder — was auf das Gleiche hinausläuft — die Entropie daselbst maximal wird.“

Dieses Prinzip liefert bei konstanter Temperatur im ganzen Rohr offensichtlich das gleiche Resultat wie das bekannte Prinzip vom Maximum der Entropie; man pflegt dieses im isothermen Falle gewöhnlich so auszusprechen, daß man das Maximum der Entropie — d. h. den wahrscheinlichsten Zustand — fürs ganze Rohr verlangt. Diese Formulierung ist dann der obigen äquivalent. Das trifft jedoch nicht mehr zu, wenn ein Temperaturgefäß vorhanden ist, bei dem eben schon nach der thermodynamisch-phänomenologischen Theorie von Meixner prinzipiell mit einem Entmischungseffektes gerechnet werden muß, wie wir noch sehen werden. Die obige Formulierung ist also günstiger, weil sie entsprechend einem Nahwirkungsprinzip ausgesprochen ist, was bei der anderen nicht zutrifft. Es ist aber von physikalischen Standpunkt aus nicht einzusehen, warum die sich an einer Stelle einstellende Verteilung von dem Zustand einer weiter entfernten Stelle abhängen soll, darum beschränken wir uns auf die Einwirkungen der unmittelbaren Nachbarschaft, also auf eine Formulierung im Sinne einer Nahwirkung.

Es mag vielleicht noch darauf hingewiesen werden, daß das obige Prinzip nur für Gase gleicher Molwärme Anwendung finden darf, andernfalls durch eventuell auftretende Entmischungen die vorgegebene Temperaturverteilung beeinflußt würde bzw. zur Verhinderung jeglicher Temperaturveränderung Wärme von außen zu- oder abgeführt werden müßte.

Man hat dann nicht mit einem Maximum der Entropie S, sondern mit dem Maximum von $S - I/T$ zu operieren (I = Enthalpie, T = abs. Temperatur). Wir wollen jedoch hierauf im folgenden nicht mehr eingehen, beschränken uns also auf die Fülle von Mischungspartnern mit gleicher Molwärme. Eine Übertragung der zu gewinnenden Resultate auf diesen allgemeineren Fall läßt sich dann leicht vornehmen.

Betrachten wir also ein kleines Rohrstück unseres Gesamtröhres, d. h. eine kleine Umgebung einer beliebigen Stelle im Innern des Rohres (die Ränder am Anfang und Ende des Rohres wollen wir vorerst ausschließen): Wenn wir mit dem Auftreten einer Entmischung, also eines Konzentrationsgradienten $\frac{dy}{dx}$ (y = Molenbruch), in diesem Rohrstück rechnen, die nach der phäno-

menologischen Vorstellung in erster Näherung proportional dem Temperaturgefälle in dem Rohrstück ist¹⁰⁾, so erhalten wir vorerst eine Verkleinerung der Entropie, denn diese hat bekanntlich ihren größten Wert beim Vorliegen einer homogenen Vermischung; wobei die einschränkende Bemerkung „vorerst“ bedeuten soll, daß noch durch irgendeinen anderen Umstand diese Entropieabnahme wieder kompensiert, ja sogar bei nicht zu kleinen Entmischungen überkompensiert wird. Die „Gleichgewichtseinstellung“, von der oben bei der Formulierung des Maximumsprinzips die Rede war, ist dann diejenige, bei der sich diese beiden Einflüsse auf die Entropie gerade kompensieren. Dieser verkleinernde Einfluß der Entmischung auf die Entropie gilt nämlich nur, wenn die Gesamtzusammensetzung im Rohrstück ungeändert bleibt, unter diesen Bedingungen wird ja in der isothermen Thermodynamik der Satz abgeleitet. Hier jedoch muß wegen des zum Temperaturgradienten proportionalen Thermodiffusionseffektes mit einer Änderung der Gesamtzusammensetzung in dem Rohrstückchen gerechnet werden, weil auf der einen offenen Seite Teilchen der einen Komponente eindiffundieren werden, während auf der anderen offenen Seite des Rohrstücks Teilchen der selben Komponente ausdiffundieren, wobei diese aber den ersteren nicht die Waage zu halten brauchen, so daß sich insgesamt Teilchen der betrachteten Komponente in dem Rohrteil anreichern können. Dieser Überschuß an Teilchen wird dann durch ein entsprechendes Defizit an Teilchen der anderen Komponenten ausgeglichen, die in der entgegengesetzten Richtung diffundieren. Der entgegengesetzte Diffusionsstrom sorgt dafür, daß sich insgesamt keine Materie in irgend einem Rohrteil derart anreichert, daß dort ein Überdruck gegenüber anderen Teilen entsteht.

Der Umstand, daß sich eine Komponente in dem betrachteten Rohrteil prinzipiell durch Thermodiffusion anreichern kann, gibt nun die Möglichkeit zur Kompensation bzw. Überkompensation der oben erwähnten Verringerung der Entropie, wenn die sich anreichernde Komponente diejenige ist, die von Hause aus die größere Entropie besitzt. D. h. diejenige mit der höheren Normalentropie, wenn wir beachten, daß die Molwärme der Komponenten einander gleich sein sollten. Es tritt, wie man schon hier erkennt, eine Trennung nach der Größe der Entropien ein, aber nicht eine solche nach der Größe der Massen der Komponenten.

Es ist sogar leicht die Tatsache einzusehen, daß bei einer bestimmten Entmischung gerade die Kompensation der beiden Einflüsse vorliegt, so daß diese Entmischung bzw. dieser Konzentrationsgradient gerade derjenige ist, der dem stationären „Gleichgewichtszustand“ entspricht. Die oben erwähnte Entropieverringerung infolge der Entmischung bei insgesamt unveränderter Zusammensetzung wird nämlich mit steigender Entmischung immer schneller dem Betrage nach ansteigen. Es liegt dies in der Natur des Maximums begründet, welches die Entropie vor der Entmischung besitzt. Bei geringer Entfernung von der Stelle eines Maximums ändert sich der Funktionswert nur wenig (am Maximum selbst verschwindet ja der Differentialquotient!), um bei größerer Entfernung vom Maximum schneller mit steigender Entmischung abzunehmen. Die quantitative Durchführung zeigt, daß diese Entropieabnahme quadratisch mit dem die Größe des stationären Thermodiffusionseffektes messenden Thermodiffusionskoeffizienten k_T erfolgt. Auf der anderen Seite ist die Anreicherung der entropiereicheren Komponente dem Entmischungseffekt direkt proportional, so daß die hierdurch bewirkte Entropievermehrung linear mit k_T variiert. So erhält man dann für die Zunahme der Entropie im Rohrstück einen Ausdruck der Form $\alpha | k_T | - \beta | k_T |^2$ mit positivem α und β , man weiß, daß dieser Ausdruck sein positives Maximum bei $| k_T | = \frac{\alpha}{2\beta}$ mit dem Wert $\frac{\alpha^2}{4\beta}$ erreicht, womit das Einspielen einer „Gleichgewichtsmischung“ erklärt ist.

¹⁰⁾ Wenn überhaupt irgend etwas als Ursache der Entmischung in Betracht kommt, so ist es das Vorhandensein eines Temperaturgefäßes, somit wird man ohnehin diese beiden Gradienten (Konzentrationsgradient und Temperaturgradient) einander proportional setzen, weil beim Verschwinden des Temperaturgradienten (isothermes System) bekanntlich auch der Konzentrationsgradient verschwindet, dabei lassen wir es noch völlig dahingestellt, ob der Proportionalitätsfaktor positiv, oder negativ ist oder dauernd verschwindet, in welch letzterem Falle kein Thermodiffusionseffekt auftrate. Man setzt gewöhnlich $\frac{\delta Y}{\delta x} = - k_T \cdot \frac{1}{T} \cdot \frac{\delta T}{\delta x}$ mit dem dimensionslosen Koeffizienten k_T der Thermodiffusion.

Wir müssen jedoch noch die Frage erörtern, von welchen Umständen die Anreicherung der einen Komponente in dem betrachteten offenen Rohrstück im einzelnen abhängt. Denkt man sich das stationäre Temperaturgefälle dem Thermodiffusionsrohr aufgeprägt, so setzt also ein Thermodiffusionsstrom von zunächst noch unbekannter Größe ein, der dem Temperaturgradienten proportional ist. Wir nennen nun willkürlich die Komponente, die dabei in Richtung von warm nach kalt diffundiert, die Komponente I, ohne damit etwas darüber auszusagen, ob dies die entropiereichere oder schwerere Komponente ist. Die Komponente 2 ist dann die von kalt nach warm diffundierende. Nun wird an dem warmen Ende unseres Rohrstücks i. allgem. das Eindiffundieren der Komponente I rascher erfolgen als das Ausdiffundieren am kalten Ende, weil eben die Diffusionsprozesse bei höherer Temperatur schneller erfolgen, wodurch eben i. allgem. im Laufe der Zeit eine Anreicherung der Komponente I in dem kleinen Rohrstück resultiert; ebenso ergibt sich, daß die Komponente 2 am warmen Ende rascher ausdiffundiert als sie am kalten eindiffundiert, so daß ihre Konzentration insgesamt kleiner wird. Wir haben hier von der Tatsache Gebrauch gemacht, daß der gewöhnliche Diffusionskoeffizient D mit steigender Temperatur zunimmt, wie wir ja nach S. 84 die Tatsache über die anderen Transportphänomene in Gasen als bekannt ansehen wollten. Die Geschwindigkeit, mit der der Thermodiffusionsstrom bei der plötzlichen Vorgabe eines stationären Temperaturgefälles einsetzt, wird nicht durch die den Gleichgewichtszustand beschreibende Thermodiffusionskonstante k_T gekennzeichnet, sondern durch eine entsprechende Geschwindigkeitskonstante D_T , die mit der „Gleichgewichtskonstanten“ k_T und der Rückreaktionsgeschwindigkeit, nämlich der normalen Diffusionkonstanten, ebenso zusammenhängt wie die Gleichgewichtskonstante einer chemischen Reaktion mit der Hin- und Rückbildungsgeschwindigkeit $k_T = \frac{D_T}{D}$ (vgl. S. 84).

Wir sehen also jetzt, daß im normalen Fall die Komponente I, die in Richtung von warm nach kalt diffundiert, sich im Rohrstück anreichert, also aus Gründen der prinzipiellen Entropievermehrung eben die Komponente mit der größeren Normalentropie ist. Bei einatomigen Gasen deckt sich die größere Entropie mit der größeren Masse, so daß wir also das Resultat haben: Im Normalfall wandert die entropiereichere Komponente (d. i. bei einatomigen Gasen immer, bei mehratomigen ebenfalls meist, die schwere Komponente) ans kalte Ende des Rohres und dementsprechend umgekehrt die andere (entropieärmere) Komponente ans warme Ende. Wir erhalten jedoch eine Ausnahme von dieser normalen Regel, wenn im stationären Temperaturgefälle der Temperaturgradient $\frac{dT}{dx}$ längs des Rohres dem Betrage nach stark variiert und zwar derart, daß in den kälteren Rohrteilen $\frac{dT}{dx}$ merklich größer ist als in den wärmeren. Dann müssen wir nämlich damit rechnen, daß der kleinere Diffusionskoeffizient am kalten Ende unseres offenen Rohrstückchens durch den größeren Wert von $\frac{dT}{dx}$ dort derart überkompensiert wird, daß die Ausdiffusion der Komponente I am kalten Ende rascher erfolgt als das Eindiffundieren am warmen. Mithin gibt es eine Verarmung der Komponente I, also dementsprechend eine Anreicherung der Komponente 2, die mithin aus Gründen der Entropievermehrung die entropiereichere Komponente sein muß. Die Komponente 2 war aber die ans warme Ende wandernde Komponente, so daß wir also das Ergebnis haben: Ändert sich der Wert des Temperaturgradienten längs des Rohres stark in dem Sinne, daß sein Betrag in den kälteren Teilen unverhältnismäßig viel größer ist als in den wärmeren, so tritt schließlich eine Vorzeichenumkehr des Thermodiffusionseffektes ein. Man hat natürlich damit zu rechnen, daß bei mäßiger Änderung des Temperaturgradienten in dem angegebenen Sinne der Effekt zunächst seiner Größe nach klein ausfällt, bei einer bestimmten Größe der Änderung verschwindet und schließlich bei extrem starker Änderung das Vorzeichen umkehrt, derart, daß die entropiereichere Komponente ans warme Ende wandert. Auf der anderen Seite hat man besonders große normale Effekte zu erwarten, wenn der Temperaturgradient sich längs des Rohres in dem Sinne stark ändert, daß sein Betrag in

den wärmeren Teilen des Rohres unverhältnismäßig viel größer ist als in den kälteren.

Die Variation des Temperaturgradienten im stationären Betriebe wird durch die Temperaturabhängigkeit des Wärmeleitvermögens λ der Mischung geregelt; der Wärmefluß Q, der von warm nach kalt durch das Thermodiffusionsrohr hindurchfließt, wird nämlich nach den Gesetzen der Wärmeleitung durch den Ausdruck $Q = -\lambda F \frac{dT}{dx}$ gegeben (F gleich Rohrquerschnitt). Da weiterhin der Wärmefluß im stationären Betriebe konstant sein muß, so gilt bei einem Rohr von durchweg gleichem Querschnitt (an diesen Fall war oben immer gedacht) $\lambda \frac{dT}{dx} = \text{const.}$, der Wert von $\frac{dT}{dx}$ hängt also von dem jeweiligen Wert von λ ab. Wenn λ unverhältnismäßig stark mit steigender Temperatur zunimmt, $\frac{dT}{dx}$ also dementsprechend nach der kalten Seite hin dem Betrage nach rasch ansteigt, so müssen wir mit einer Umkehr des Effektes rechnen; sonst haben wir normales Vorzeichen. Insbesondere müssen wir mit auffallend großen Effekten von normalen Vorzeichen rechnen, wenn $\frac{d\lambda}{dT} < 0$ ist. Jedoch ist dies nur in Ausnahmefällen möglich, da die Wärmeleitfähigkeit im Einklang mit der Gastheorie mit steigender Temperatur schwach zunehmen pflegt.

In Bild 1 finden wir die Verhältnisse noch einmal schematisch zusammengestellt. Es stellt die Temperaturverteilung längs des Rohres, die sogenannte ($T - x$)-Kurve, dar. Dabei ist die höchste und tiefste Temperatur für die verschiedenen in Bild 1 dargestellten Fälle die gleiche, während der Temperaturverlauf im Zwischengebiet von Fall zu Fall ein verschiedener ist. Wie man

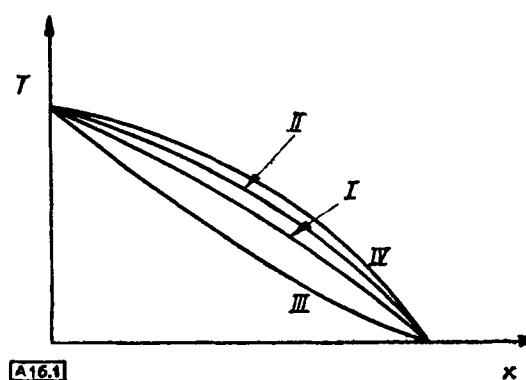


Bild 1
Verschiedene Durchkrümmungen der ($T - x$)-Kurven

I. Normale Durchkrümmung mit normalem Thermodiffusionseffekt, II. Kritische Durchkrümmung, verschwindender Thermodiffusionseffekt, III. Entgegengesetzte Durchkrümmung, großer Thermodiffusionseffekt, IV. Extreme Durchkrümmung von üblichem Vorzeichen, Umkehr des Trenneffektes (negativer Effekt).

aus dem Bild anschaulich entnehmen kann, drückt sich die starke Variabilität des Gradienten $\frac{dT}{dx}$ mit der Temperatur, d. h. mit der Rohrkoordinate x durch die Krümmung der ($T - x$)-Kurve aus. Es gibt eine kritische Durchkrümmung, bei der der Effekt verschwindet. Bei Abweichungen von dieser kritischen Durchkrümmung nach der einen oder der anderen Seite bekommt der Effekt positives oder negatives Vorzeichen, d. h. es wandert die entropiereichere (meist die schwere) Komponente nach dem kalten oder warmen Ende des Rohres.

Es sei zum Schluß dieser qualitativen Betrachtungen über den Thermodiffusionseffekt noch einmal hervorgehoben, daß es wesentlich war, das auf S. 84 ausgesprochene Maximumsprinzip in der Gestalt eines Nahwirkungsprinzips zu formulieren, also für die einzelnen kleinen Rohrstückchen einzeln auszusprechen. Eine Entropievermehrung in den kleinen beiderseits offenen Rohrstückchen geschah ja nur durch den Überschuß der eindiffundierenden entropiereicheren Komponente über die ausdiffundierenden Teile dieser Komponente am anderen Ende des Rohrstückchens. Im Rohr als Ganzes ist das nicht möglich, da die Enden geschlossen sind, ein Ein- und Ausdiffundieren mithin verhindert ist, so daß in diesem keine Entropievermehrung stattfindet. Die Randstörung macht sich also in diesem Falle entscheidend bemerkbar und aus diesem Grunde war eben verlangt worden, daß das oben betrachtete Rohrstückchen nicht mit einer Seite an eine Wand grenzt. Die erörterten Komplikationen

ändern natürlich nichts daran, daß im ganzen Innern des Rohres die Tendenz zur Ausbildung eines Konzentrationsgefälles herrscht und daß die einzelnen Rohrstücke mit Konzentrationgradienten sich stetig so aneinanderfügen, daß im ganzen Rohr durchweg ein Gefälle des Molenbereichs aufrecht erhalten wird.

Experimentelle Folgerungen

Die oben entwickelte neue Anschauung über das Wesen der Thermodiffusion in Gasen, lieferte qualitativ gesehen das Ergebnis, daß in einem Gasgemisch zweier Gase gleicher Molwärme die Komponente größerer Entropie sich von derjenigen kleinerer Entropie scheidet. Die Größe des Effektes bzw. das Vorzeichen, d. h. ob die entopiereichere Komponente nach dem kalten Ende wandert (positiver Effekt) oder umgekehrt nach dem warmen (negativer Effekt), hängt jedoch von der Art der Durchkrümmung der ($T - x$)-Kurve (Bild I) ab. Die Resultate sind im Wesen der Sache von den Chapman-Enskogschen verschieden, wenn sie sich auch oft (bei einatomigen Gasen stets) mit diesen decken. Es gibt nun Versuche, um die oben entwickelten Vorstellungen zu prüfen und insbesondere festzustellen, ob die wesentlich von den früheren Ergebnissen abweichenden Resultate prinzipiell zutreffen. So kann man z. B. durch geeignete Maßnahmen die Durchkrümmung der ($T - x$)-Kurve in einem Thermodiffusionsrohr in einem derartigen Sinne ändern, daß ein besonders großer Effekt zu erwarten ist, oder daß der Effekt sein Vorzeichen ändert. Nach der früheren Theorie hing die Größe des Effektes von den zwischenmolekularen Kräften ab, die der Natur der Sache nach durch äußere Hilfsmaßnahmen nicht geändert werden können.

So kann man einem zu trennenden binären Gasgemisch eine dritte dissoziierende Komponente hinzufügen, wodurch i. allgm. die Wärmeleitfähigkeit und damit die Durchkrümmung der ($T - x$)-Kurve wesentlich beeinflußt wird. Ein dissoziierendes Gas zeigt in dem Temperaturgebiet merklich unterhalb und oberhalb des eigentlichen Dissoziationsgebietes eine normale Wärmeleitfähigkeit, d. h. diese steigt langsam mit der Temperatur an; dagegen besitzt es im Dissoziationsgebiet meist ein ausgeprägtes Maximum der Wärmeleitfähigkeit, das daher führt, daß die Moleküle zu erheblichem Teil in den heißeren Teilen des Gases dissoziieren und bei ihrem Transport in die kälteren Teile wieder assoziieren. Hierdurch wird aber der für diese Teile maßgebende Anteil der Dissoziationswärme in der Richtung von warm nach kalt durch das Gas transportiert, was eben ein erhebliches Mehr an Wärmetransport bedeutet als ohne Dissoziation und mithin zu dem erwähnten Maximum der Wärmeleitfähigkeit führt. Im Temperaturgebiet unmittelbar oberhalb dieses Maximums nimmt die Wärmeleitfähigkeit mit steigender Temperatur zunächst ab ($\frac{d\lambda}{dT} < 0$) wogegen sie natürlich unterhalb dieses Maximums relativ stark zunimmt.

Bei einem genügend starken Zusatz einer derartig dissoziierenden Komponente zu einem zu trennenden Gasgemisch besteht mithin die Möglichkeit, den Temperaturgradienten in den kälteren Teilen des Thermodiffusionsrohres wesentlich kleiner zu halten als in den wärmeren Teilen, womit man die ($T - x$)-Kurve von dem Verlauf I des Bildes I im Sinne des Verlaufs III abändern würde, was gemäß den obigen Ausführungen zu einer wesentlichen Vergrößerung des Trenneffektes führen muß. Sogar schon bei geringem Zusatz der dissoziierenden Komponente müßte eine Vergrößerung des Trenneffektes bemerkbar sein, wenn nur im Temperaturgebiet oberhalb des Maximums der Wärmeleitfähigkeit der dissoziierenden Komponente gearbeitet wird.

Arbeitet man im Temperaturgebiet unterhalb des Maximums der Wärmeleitfähigkeit der dissoziierenden Zusatzkomponente, so verschiebt man den ($T - x$)-Kurvenverlauf, von dem normalen Verlauf I in die Richtung des Verlaufs II, man erhält also relativ kleine Trenneffekte, ja man muß bei reichlichem Zusatz der dissoziierenden Komponente mit einer Umkehr des Vorzeichens des Trenneffektes rechnen (Verlauf IV).

Die diesbezüglichen Versuche wurden ausgeführt mit einem ($N_2 - H_2$)-Gemisch, dem als dissoziierende Komponente N_2O_4 ($\rightleftharpoons 2 NO_2$) zugemischt war¹¹⁾. Bei einem 50% igen ($N_2 - H_2$)-Gemisch wurde in einem Rohr, dessen Enden auf 105° C bzw. 30° C gehalten wurden, die normale Entmischung von 2% ge-

¹¹⁾ Die Durchführung dieser Versuche geschah mit wesentlicher Unterstützung durch Fr. Dipl.-Chem. H. Goller.

funden (s. S. 83), dagegen ergab sich bei Zugabe von reichlich N_2O_4 (53% N_2O_4 und 47% des N_2H_2 -Gemisches) eine Entmischung von ca. 13—14%, wobei der Wasserstoff ans warme Ende des Thermodiffusionsrohres und der Stickstoff ans kalte wanderte, also Entmischung des ($N_2 - H_2$)-Anteils im Rohr von je 50% zu 43,5% H_2 (kaltes Ende) zu 57% H_2 (warmes Ende). Arbeitet man dagegen zwischen 0° C und 35° C bei einem Gesamtdruck von ca. 600 mm Hg in einem Gemisch von $N_2O_4 - N_2$ und H_2 der gleichen Zusammensetzung wie oben, so erhielt man eine Entmischung der $N_2 - H_2$ Anteile um knapp 1%, wobei diesmal jedoch der Wasserstoff bevorzugt ans kalte Ende und der Stickstoff ans warme wanderte. Dieser Umkehreffekt ebenso wie der eben beschriebene Vergrößerungseffekt steht mit der Tatsache im Einklang, daß das Maximum der Wärmeleitfähigkeit der Gemische nur wenig oberhalb Zimmertemperatur gelegen ist. Somit ist direkt experimentell dargetan, daß die Größe des Thermodiffusionseffektes von der Durchkrümmung der ($T - x$)-Kurve im stationären Betriebe abhängt, also wesentlich durch die Temperaturabhängigkeit des Wärmeleitvermögens bestimmt ist.

Die beschriebene Vergrößerung des Trenneffektes durch Zusatz von N_2O_4 als dissoziierendes Gas läßt sich auch in einer Trennrohranlage nach Clusius-Dickel ausnutzen, es muß nur verhindert werden, daß die Zusatzkomponente von der eigentlich auseinanderzutrennenden Mischung im Trennrohr mehr oder weniger quantitativ abgetrennt wird. Man verhindert dieses etwa dadurch, daß man den oberen und den unteren Teil des Trennrohrs mit einem Vorratsgefäß in Verbindung bringt, das mit flüssigem N_2O_4 gefüllt ist, so daß man über dessen Dampfdruck dauernd eine bestimmte N_2O_4 Konzentration im Trennrohr aufrecht erhält. Wir fanden so in einem kleinen Trennrohr, dessen Mitteltemperatur auf 90—100° C gehalten wurde, während die Wände sich auf 20—30° C befanden, eine Entmischung eines $N_2 - H_2$ Gemisches um 18% (50% N_2 am oberen Ende, 68% N_2 am unteren) sofern man ohne N_2O_4 -Zusatz arbeitete. Mit starkem N_2O_4 Zusatz wie oben wurde eine Entmischung um 38% beobachtet (50% N_2 am oberen Ende, 88% am unteren). Hiermit ist gezeigt, daß der Verstärkungseffekt sehr wohl auch in der Trennrohrordnung für praktische Trennungen ausgenützt werden kann, dabei mag noch bemerkt werden, daß wegen der großen Wärmeleitfähigkeit von H_2 das Wärmeleitvermögen von $N_2 - H_2$ Mischungen durch N_2O_4 Zusatz eigentlich weniger beeinflußt werden kann als dies bei anderen Gasmischungen der Fall ist, so daß also bei anderen Gasmischungen prinzipiell stärkere Entmischungsvergrößerungen beobachtet werden müssen als im oben erwähnten Beispiel¹²⁾.

Oben war gezeigt worden, daß in gewissem Gegensatz zur Chapman-Enskog-Theorie sich das Gas mit der größeren Entropie von dem mit der kleineren abtrennt, aber nicht dasjenige mit der größeren Masse von dem mit der kleineren, wenn auch beide Aussagen oftmals zusammen fallen werden. So sollte man z. B. im Falle einer Mischung von Orthowasserstoff und Parawasserstoff, nach Chapman-Enskog keine Trennung erwarten, da hier die Massen der zu trennenden Komponenten einander gleich sind. Zwar liefert die alte Theorie auch eine Möglichkeit für die Trennung gleich schwerer Komponenten. Es war dann aber erforderlich, daß die zwischenmolekularen Kraftwirkungen der Molekelsorten unter sich verschieden waren. Man hatte so auch Regeln dafür gefunden, welche Komponente von gleich schweren sich gewöhnlich beim Thermodiffusionseffekt als die schwerere zu erweisen pflegte. Die experimentelle Erfahrung lieferte den Satz, daß sich i. allgm. die geometrisch größere Molekel als die schwere erweist¹³⁾. Die geometrisch größere von zweigleichschweren Molekülen ist aber normalerweise die mit der größeren Normalentropie, sodaß diese Regel durchaus im Einklang der obigen thermodynamisch-statistischen Auffassung steht.

Alle diese Argumente sind aber bei der ($O_2H_2 - pH_2$)-Mischung nicht ins Feld zu führen, da die geometrische Größe und auch die Kraftwirkungen, wie sie z. B. im Virialkoeffizienten zutage treten, bei beiden Wasserstoffmodifikationen untereinander gleich sind. Vom Standpunkt der alten Theorie aus sollte also kein

¹¹⁾ Wir konnten uns davon im Falle der Mischung He-Ar überzeugen, wo die Vergrößerung der Trennwirkung durch N_2O_4 Einwirkung merklich stärker war als bei der Mischung $H_2 - N_2$.

¹²⁾ F. T. Wall u. C. E. Holley Jr., J. chem. Physics 8, 348 [1940].

Thermodiffusionseffekt auftreten. Anders verhält es sich jedoch mit der Entropie im Temperaturgebiet zwischen 50° K und Zimmertemperatur, wo merkliche Differenzen auftreten. So konnte denn auch in diesem Temperaturgebiet ein relativ großer Trenneffekt von oH₂ und pH₂ gefunden werden¹⁴⁾, der einem nur rund zehnmal kleineren Trennfaktor entsprach als im Falle einer (N₂-H₂)-Mischung, bei der der Trennfaktor verglichen mit anderen Gasen bekanntlich relativ hoch liegt. Zwar entspricht die Mischung oH₂-pH₂ nicht ganz unseren Bedingungen der Gleichheit der Molwärmen der Komponenten, was aber nichts an der Tatsache ändert, daß in diesem Falle eine Trennung in die Komponenten eintreten soll¹⁵⁾. Damit ist auch ein praktisch gangbarer Weg zur Reindarstellung von o-H₂ gewiesen.

Schluß

Es ist mithin durch die angeführten Versuche gezeigt worden, daß die wesentlich neuen Gesichtspunkte wohl richtig sind, daß eben Entropieunterschied und die Temperaturabhängigkeit des Wärmeleitvermögens ausschlaggebend sind für die Größe und das Vorzeichen des Thermodiffusionseffektes. Es kann nach alle dem kein Zweifel bestehen, daß eine quantitative Durchrechnung der oben S. 84 geschilderten neuen Anschauung über das Wesen des Effektes zahlenmäßig richtige Werte für die Größe des Thermodiffusionseffektes liefert, wenn man die Wärmeleitfähigkeit λ der betrachteten Gasmischung und deren Diffusionskoeffizienten D als Funktion der Temperatur und der Zusammensetzung kennt. Es ist hier nicht der Platz, die diesbezüglichen Rechnungen genauer durchzuführen, um zu zeigen, daß dieses Ziel tatsächlich und mit relativ geringem Aufwand erreicht wird¹⁶⁾.

Auf der anderen Seite mag hervorgehoben werden, daß die neue Anschauung auch zu Ergebnissen geführt hat, die von praktischer Bedeutung sein können, denn die wesentliche Vergrößerung des primären Trenneffektes durch Zusatz dissoziierenden

der Gase dürfte bei der praktischen Trennung von Isotopen mit Hilfe des Trennrohrs von Bedeutung sein. Es ist fraglich, ob man ganz ohne jede Theorie durch bloßes Probieren so bald den starken Einfluß dissoziierender Gase entdeckt hätte, denn selbst bei der experimentellen Untersuchung des Einflusses von Zusatzgasen hätte man wohl zunächst von der Verwendung eines Zusatzgases wie N₂O₄ abgesehen, da N₂O₄ das Hahnfett angreift und man zur Vermeidung von hierdurch bedingten Störungen mit Glasapparaturen ohne Hähne arbeiten muß, was bei den oben erwähnten Versuchen durch Benutzung von Zertrümmerungsventilen geschah. Ähnlich wie beim N₂O₄ verhält es sich bei anderen dissoziierenden Zusatzgasen, so daß bei reinem Ausprobieren von Zusatzgasen auf diese besonders wirksamen wahrscheinlich verzichtet worden wäre. Anders verhält es sich mit der Trennung von oH₂ und pH₂; beim systematischen Ausprobieren des Einflusses der zwischenmolekularen Kräfte nach der alten Theorie auf die Trennung gleich schwerer Gaspartner wäre man vielleicht eher darauf gekommen, einmal ein Paar von Gasen auszuprobieren bei dem neben den Massen auch die Kräfte gleich sind, was verhältnismäßig schnell auf die Wasserstoffmodifikation als Beispiel führt¹⁷⁾.

[A 16]
Eingeg. 11. 11. 1946 (A. 16).

¹⁴⁾ Vgl. K. Schäfer u. H. Corte, Naturwiss. 33, 92 [1946]. Die Trennung wurde in diesem Falle in einem Trennrohr nach Clusius u. Dickel vorgenommen, um bequemer meßbare Effekte zu erzielen.

¹⁵⁾ Man kann sich sogar relativ leicht davon überzeugen, daß durch die Verschiedenheit der Molwärmen der Komponenten der Effekt der Thermodiffusion nur verstärkt wird. In dem Sinne nämlich, daß bei dem Eindiffundieren der entropiereicheren Komponente (d. i. hier der p H₂) in das oben dauernd betrachtete Rohrstückchen in diesem eine endotherme Reaktion abläuft, weil eben zur Konstanthaltung der Temperaturverteilung in diesem Rohstück bei diesem Einstromungsprozeß Wärme nach außen abgeführt werden muß.

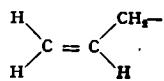
¹⁶⁾ Man vergleiche hierzu die Ausführungen in der Ztschr. f. Naturforsch., in der gerade dieser Punkt eingehend behandelt ist. K. Schäfer, Zeitschr. f. Naturforschung (im Druck).

¹⁷⁾ Die Quantenstatistik läßt auf Grund des Ununterscheidbarkeitsprinzips gleicher Teilchen beim o-H₂ und p-H₂ einen Effekt voraussehen, der aber geringer ist als der oben erwähnte; vgl. L. Waldmann, Z. Naturforsch. I, 483 [1946].

Die Raman-Spektren von Olefinen (Auszug)*

Prof. Dr. J. GOUBEAU,
Chem. Institut der Universität Göttingen

Von 108 Einzelproben 61 verschiedener Olefine wurden die Raman-Spektren aufgenommen, um die Gesetzmäßigkeiten der Schwingungsspektren dieser Kohlenwasserstoffklasse zu studieren. Es ergab sich, daß diese in erster Linie bedingt sind durch die Art der Substitution an der Doppelbindung, die sich nicht nur in der Frequenzhöhe der Doppelbindungslien, $\sim 1660 \text{ cm}^{-1}$ bemerkbar macht, sondern auch in den übrigen Schwingungen. So zeigen alle untersuchten α -Olefine, also die einfach substituierten Äthylen, eine Reihe von „konstanten Frequenzen“, die sich zwangsläufig den Schwingungen des Radikals



zuordnen lassen. Diese sind nahezu unabhängig von der Kettenlänge des Substituenten und von Verzweigungen. Auf der anderen Seite ließen sich ebenso deutlich aus den Spektren Frequenzen ableiten, die sich als charakteristisch für den Substituenten erwiesen, so daß sich die Spektren der α -Olefine aufbauen aus den Schwingungen des einfach substituierten Äthylenradikals und denen des Substituenten. Handelt es sich um verzweigte Substituenten, so sind charakteristische Veränderungen in den Spektren des Substituenten zu beobachten, während die konstanten Linien des einfach substituierten Äthylenradikals kaum verändert werden.

Bei den drei möglichen Disubstitutionen des Äthylen, cis, trans und asymmetrisch sind die Verhältnisse im Prinzip sehr ähnlich. Für cis- bzw. trans-Olefine setzen sich die Spektren gleichfalls zusammen aus konstanten Schwingungen des entsprechenden di-substituierten Äthylenradikals und aus den Frequenzen der Substituenten, die identisch sind mit den Frequenzen derselben Substituenten in den α -Olefinen. Ebenso bewirkt Verzweigung dieselben Veränderungen wie dort. Abweichungen von diesem einfachen Bauprinzip für die Spektren treten auf bei asymmetrisch disubstituiertem Äthylen und auch bei tri- und tetrasubstituiertem Äthylen, bedingt durch die gegenseitige Stör-

ung der beiden Substituenten am gleichen C-Atom der Doppelbindung. Aber auch in diesen Fällen ergeben sich „konstante“ von der Länge und Verzweigung der Substituenten unabhängige Schwingungen des Äthylenradikals und Frequenzen, die den Substituenten zuzuordnen sind. Diese letzteren sind jedoch nicht mehr identisch mit den Frequenzen der Substituenten von Olefinen, die an den C-Atomen der Doppelbindung nur einen Substituenten tragen.

Diese aus den Spektren abgeleiteten Gesetzmäßigkeiten erlauben nun andererseits eine Voraussage der Spektren unbekannter Olefine. Diese lassen sich nämlich zusammensetzen aus den Frequenzen des zugehörigen Äthylenradikals, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit ermittelt wurden und aus den Frequenzen der Substituenten, die sich am einfachsten aus den Spektren der α -Olefine ergeben, aber auch, was sehr günstig ist, aus den Spektren entsprechender Chloride, Bromide, Phenyl-Acetylenderivate usw. Setzt man Spektren nach diesem „Baukastenprinzip“ zusammen, so ergeben sich weitgehende Übereinstimmungen mit den gemessenen Spektren. 80 bis 90% der vorausgesagten Linien werden mit einem mittleren Fehler von $\pm 10 \text{ cm}^{-1}$ gefunden, Abweichungen durch fehlende oder überschüssige Linien erstrecken sich meistens auf schwache und sehr schwache Linien. Auf dieser Grundlage war es möglich, aus verschiedenen gemessenen Spektren abzuleiten, daß einzelne Olefinproben aus Gemischen von zwei Isomeren bestehen, die sich meistens nur durch die Verschiebung der Doppelbindung um ein C-Atom unterscheiden. Auch hier war es möglich, die Spektren der Einzelkomponenten aus den gemeinsamen Spektren abzuleiten. Diese Beispiele zeigen bereits sehr deutlich, daß die gefundenen Gesetzmäßigkeiten der Schwingungsspektren von Olefinen mit Erfolg benutzt werden können für Konstitutionsaufklärungen unbekannter Olefine, für Reinheitsprüfungen und für analytische Zwecke.

* Die ausführliche Arbeit erscheint demnächst als Beiheft dieser Ztschr. Bestellungen sind schon jetzt an den Verlag Chemie, GmbH, Heidelberg, Lutherstraße 59, zu richten.

Eingeg. 31. März 1947 (A 35).